

**HIGH DENSITY ANODE FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY AND PROCESS
FOR PRODUCING THE SAME**

Publication number: KR20030033492
Publication date: 2003-05-01
Inventor: KIM HONG GYEONG (KR)
Applicant: SAMSUNG SDI CO LTD (KR)
Classification:
- **International:** H01M4/48; H01M4/48; (IPC1-7): H01M4/48
- **European:**
Application number: KR20010065491 20011023
Priority number(s): KR20010065491 20011023

Report a data error here

Abstract of KR20030033492

PURPOSE: Provided are a high density anode for a lithium secondary battery having high capacity, which contains silicon oxide and carbonaceous material, and a process for producing the high density anode. **CONSTITUTION:** The high density anode is produced by the process comprising the steps of: dissolving a binder in an organic solvent to prepare a binder solution; adding the carbonaceous material to the binder solution; adding a solution, made by dissolving the silicon oxide in an organic solvent, to prepare a slurry; coating the slurry on a current collector and rolling. The silicon oxide has a particle size of less than 50nm and the carbonaceous material is selected from the group consisting of graphite, coke, carbon fiber, spherical carbon, thermosetting resin, isotropic pitch, and etc.

~~~~~  
Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19)대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>  
H01M 4/48

(11) 공개번호 특2003- 0033492  
(43) 공개일자 2003년05월01일

(21) 출원번호 10- 2001- 0065491  
(22) 출원일자 2001년10월23일

(71) 출원인 삼성에스디아이 주식회사  
경기 수원시 팔달구 신동 575번지

(72) 발명자 김홍경  
경기도남양주시도농동27- 5제일아파트102동103호

(74) 대리인 유미특허법인

심사청구 : 없음

(54) 리튬 이차 전지용 고밀도 음극 및 그의 제조 방법

요약

본 발명은 리튬 이차 전지용 고밀도 음극 및 그의 제조 방법에 관한 것으로서, 상기 리튬 이차 전지용 고밀도 음극은 산화규소 및 탄소질물질층을 포함하는 것을 특징으로 한다. 상기 음극을 포함하는 리튬 이차 전지는 고용량 특성을 가진다.

색인어

리튬 이차 전지, 음극, 산화규소, 합제밀도

영세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

[ 산업상 이용 분야 ]

본 발명은 리튬 이차 전지용 음극 및 그의 제조 방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 리튬 이차 전지용 고밀도 음극 및 그의 제조 방법에 관한 것이다.

[ 종래 기술 ]

휴대전화나 노트북 등의 보급에 따라, 이들에 사용되는 전지의 고용량화, 박형화에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 이중 리튬 이온을 삽입,방출 할 수 있는 양극 활물질 및 음극 활물질층을 포함하는 리튬 2차 전지가 주목을 받고 있다.

리튬 이차 전지는 전극의 면적을 크게 하여 전지반응의 효율을 높이기 위하여 활물질, 바인더(binder) 및 도전제 등을 혼합한 재료를 집전체에 도포한 양극 및 음극이 사용되고 있다.

상기 양극 및 음극 중 활물질의 비율은 약 40 체적%, 나머지는 바인더, 도전제, 금속호일 등 20~30 체적% 및 기공 30~40 체적%로 구성되어 있다. 이중 바인더와 도전제의 함량을 줄여 전지의 용량을 높이려는 시도가 있으나, 이러한 방법에는 어느 정도 한계가 있다. 따라서 고용량의 전지를 제조할 수 있는 활물질에 대한 연구가 이루어지고 있다.

현재 음극 활물질로는 탄소계 물질이 주로 사용되고 있으며, 단위체적당 용량을 증대시키기 위해 규소를 음극 활물질로 하는 음극을 구성하려는 시도가 있었다. 특개평 7- 29602호에는,  $Li_x Si (0 \leq x \leq 5)$ 를 음극 활물질로 이용하는 방법에 관하여 기재되어 있다. 특개평 5- 74463호에는 실리콘 단결정을 활물질로 이용하여 니켈 메시(nickel meshes)로 잘라 음극을 제조하는 방법이 개시되어 있다.

또한, 특개평5- 299090호에는 단위체적당 용량을 증대시키는 또다른 방법으로 석유 피치(pitch) 혹은 염소질 재료의 소결체로 구리호일을 압착한 음극에 관하여 기재되어 있다. 전극을 소결체로 구성하면 바인더를 포함하지 않아도 되므로 활물질의 충전밀도를 높게 할 수 있어 단위체적당 용량을 증대시킬 수 있다. 그러나 소결체를 제조하기 위하여 활물질 자체의 개질을 필요로 하며, 또한 이로 인하여 추가되는 공정에 의한 비용 증가 및 공정 관리 방법이 복잡해져 바람직하지 않다. 또한, 집전체와 소결체 사이의 큰 접촉저항에 의해 전지의 내부저항이 커져서 용량이 크게 증가하지 않아 바람직하지 않다.

#### 발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명은 상술한 문제점을 해결하기 위한 것으로서, 본 발명의 목적은 리튬 이차 전지용 고밀도 음극을 제공하기 위한 것이다.

본 발명의 다른 목적은 상기 리튬 이차 전지용 고밀도 음극의 제조 방법을 제공하기 위한 것이다.

#### 발명의 구성 및 작용

상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 산화규소 및 탄소재물질을 포함하는 리튬 이차 전지용 고밀도 음극을 제공한다.

본 발명은 또한, 리튬 이차 전지용 음극 제조 공정에 있어서,

- (a) 바인더를 유기용매에 녹여 바인더 용액을 제조하는 단계;
- (b) 상기 바인더 용액에 탄소재물질을 첨가하는 단계;
- (c) 산화규소를 유기용매에 녹인 용액을 첨가하여 슬러리를 제조하는 단계; 및
- (d) 상기 슬러리를 집전체에 도포하고 압연하여 극판을 제조하는 단계

를 포함하는 리튬 이차 전지용 고밀도 음극 제조 방법을 제공한다.

이하 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

본 발명의 리튬 이차 전지용 고밀도 음극은 산화규소 및 탄소재물질을 포함한다. 본 발명의 리튬 이차 전지용 음극에 첨가되는 산화규소의 입경은 50nm이하인 것이 바람직하다.

또한 상기 산화규소의 첨가량은 탄소재물질에 대하여 0.5 내지 2 중량%가 바람직하다. 상기 산화규소의 첨가량이 탄소재물질에 대하여 0.5 중량% 미만이면 산화규소를 첨가한 효과가 미미하며, 또한 산화규소의 첨가량이 탄소재물질에 대하여 2 중량%를 초과하면 산화규소의 용해성이 떨어져 바람직하지 않다.

본 발명의 음극의 합제밀도는 1.70g/cm<sup>3</sup> 이상으로 일반적인 탄소재물질로 제조된 음극의 합제밀도인 1.50g/cm<sup>3</sup>보다 0.2g/cm<sup>3</sup> 정도 높다. 합제밀도는 집전체에 도포되는 물질(합제)의 밀도를 말한다.

리튬 이차 전지용 극판은 활물질 슬러리를 집전체에 도포한 다음 극판의 전극밀도를 높이고, 극판 두께를 얇게 하기 위하여 압연한다. 이러한 압연공정시에 극판의 합제밀도가 결정된다. 전극의 밀도를 높이고, 극판 두께를 얇게 하는 것이 고용량의 리튬 이차 전지를 제조할 수 있는 하나의 방법이다. 그러나 상기 압연공정에서 얇은 극판을 얻기 위하여는 높은 열과 압력으로 극판을 눌러야 하므로 활물질의 결정구조나 형태(morphology)가 변형이 되어 상기 극판의 성능이 저하된다. 또한 극판의 표면이 고압으로 눌러져 기공 사이즈가 감소하여 전해액의 함침성이 저하되는 등 극판의 성능이 저하된다.

그러나 본 발명의 리튬 이차 전지용 고밀도 음극은 구조가 활물질의 굽힘을 유지시킴으로서 고합제밀도의 극판 제작 시에도 탄소질물질의 결정구조 및 형태(morphology)가 변형되지 않는다. 따라서 활물질의 결정구조나 형태변화에 따른 전지의 성능 열화를 방지할 수 있다.

본 발명에서 음극 활물질로 사용되는 탄소재물질은 리튬이온을 흡장, 방출할 수 있는 탄소계가 일반적으로 사용된다. 상기 탄소재물질로는 흑연, 코크스, 탄소섬유, 구형상 탄소 등의 흑연질 재료 또는 탄소질 재료, 열경화성 수지, 등방성 피치, 메조페이스피치, 메조페이스피치계 탄소섬유, 메조페이스 소구체 등이 많이 사용되며, 그 중에서도 용량이나 충방전 사이클특성이 특히 높은 메조페이스피치계 탄소섬유가 가장 많이 사용되고 있다.

상기 산화규소는 탄소재물질의 음극 활물질 슬러리에 첨가되어 음극에 도입된다. 본 발명의 바람직한 실시예에 따르면 음극의 제조 방법은 (a) 바인더를 유기용매에 녹여 바인더용액을 제조하는 단계; (b) 상기 바인더 용액에 탄소재물질을 첨가하는 단계; (c) 산화규소를 유기용매에 녹인 용액을 첨가하여 슬러리를 제조하는 단계; 및 (d) 상기 슬러리를 집전체에 도포하고 압연하여 극판을 제조하는 단계를 포함한다.

상기 공정에서 바인더로는 일반적으로 사용되는 것은 모두 사용 가능하다. 예를 들면, 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 폴리불화비닐리덴(PVDF), 에틸렌-프로필렌-디엔공중합체(EPDM), 스티렌-부타디엔(SBR), 카르복시메틸셀룰로오스(CMC) 등이 사용된다. 또한, 유기용매로는 메탄올, 에탄올 또는 이소프로판올과 같은 알코올, 헥산, 클로로포름, 테트라하이드로퓨란, 에테르, 메틸렌 클로라이드, 아세톤, 아세토니트릴, N-메틸 피롤리돈(NMP) 등이 바람직하게 사용된다.

본 발명의 리튬 이차 전지용 고밀도 음극의 제조 방법에서 상기 (b) 단계 후에 유기용매를 첨가하여 점도를 조절하는 단계를 더욱 실시할 수 있다. 추가로 첨가될 수 있는 유기용매로는 리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 폴리불화비닐리덴(PVDF), 에틸렌-프로필렌-디엔공중합체(EPDM), 스티렌-부타디엔(SBR), 카르복시메틸셀룰로오스(CMC) 등이 사용된다. 또한, 유기용매로는 메탄올, 에탄올 또는 이소프로판올과 같은 알코올, 헥산, 클로로포름, 테트라하이드로퓨란, 에테르, 메틸렌 클로라이드, 아세톤, 아세토니트릴, N-메틸 피롤리돈(NMP) 등이 바람직하게 사용된다.

음극 활물질 슬러리를 도포하기 위한 집전체로는 동, 스텐레스 또는 니켈 등이 일반적으로 사용된다.

이하 본 발명의 바람직한 실시예 및 비교예를 기재한다. 하기 실시예는 본 발명의 바람직한 일 실시예일 뿐 본 발명이 하기한 실시예에 한정되는 것은 아니다.

#### (실시예 1)

폴리불화비닐리덴 바인더를 NMP(N-methyl pyrrolidone)에 녹인후, 이 바인더 용액에 인조흑연을 첨가하였다. 인조흑연이 첨가된 바인더 용액에 입경이 10 $\mu$ m인 산화규소를 NMP에 녹인 용액을 첨가하여 음극 활물질 슬러리를 제조하였다. 상기에서 인조흑연과 폴리불화비닐리덴은 90:10의 중량비로 혼합하였고, 산화규소는 인조흑연에 대하여 1 중량% 사용하였다. 상기 음극 활물질 슬러리를 약 100 $\mu$ m 두께로 Cu-호일 위에 캐스팅하여 음극 극판을 제조하였다. 제조된 음극 극판을 지름 1.6cm로 펀칭하고, 전해액으로 1M LiPF<sub>6</sub>가 용해된 에틸렌 카보네이트와 디메틸 카보네이트의 혼합 용매를 사용하였다. 상대전극으로 리튬 금속을 사용하여 글로브 박스 내에서 코인 전지를 제조하였다.

#### (실시예 2)

산화규소를 인조흑연에 대하여 1.5 중량% 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하였다.

#### (비교예 1)

산화규소를 사용하지 않은 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하였다.

#### 발명의 효과

본 발명의 산화규소 및 음극 활물질질을 포함하는 리튬 이차 전지용 고밀도 음극은 극판의 제조시에 압연공정을 거쳐도 극판의 성능이 저하되지 않으므로 집전체의 단위 체적당 많은 양의 합제를 충전시킬 수 있다. 또한 상기 산화규소 및 탄소질물질질을 포함하는 리튬 이차 전지용 고밀도 음극을 포함하는 리튬 이차 전지는 고용량 특성을 나타낸다.

(57) 청구의 범위

**청구항 1.**

산화규소 및 탄소재물질질을 포함하는 리튬 이차 전지용 고밀도 음극.

**청구항 2.**

제1항에 있어서, 산화규소의 입경이 50nm 이하인 리튬 이차 전지용 고밀도 음극.

**청구항 3.**

제1항에 있어서, 산화규소의 함량이 탄소재물질에 대하여 0.5 내지 2 중량%인 리튬 이차 전지용 고밀도 음극.

**청구항 4.**

제1항에 있어서, 탄소재물질은 흑연, 코크스, 탄소섬유, 구형상 탄소, 열경화성 수지, 등방성 피치, 메조페이스피치, 메조페이스피치계 탄소섬유, 메조페이스 소구체로 이루어진 군에서 선택되는 것인 리튬 이차 전지용 고밀도 음극.

**청구항 5.**

리튬 이차 전지용 고밀도 음극 제조 공정에 있어서,

(a) 바인더를 유기용매에 녹여 바인더 용액을 제조하는 단계;

(b) 상기 바인더 용액에 탄소질물질질을 첨가하는 단계;

(c) 산화규소를 유기용매에 녹인 용액을 첨가하여 슬러리콜 제조하는 단계; 및

(d) 상기 슬러리콜 집전체에 도포하고 압연하여 극판을 제조하는 단계

를 포함하는 리튬 이차 전지용 고밀도 음극 제조 방법.

**청구항 6.**

제5항에 있어서,

상기 (b) 단계 후에 유기용매를 첨가하여 점도를 조절하는 단계를 더욱 포함하는 리튬 이차 전지용 고밀도 음극 제조 방법.